

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-171085

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 D 11/02

B 4 1 J 2/01

2/05

識別記号

PTF

庁内整理番号

7415-4J

F I

技術表示箇所

8306-2C

9012-2C

B 4 1 J 3/ 04

1 0 1 Y

1 0 3 B

審査請求 未請求 請求項の数3(全 24 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平3-338940

(22)出願日

平成3年(1991)12月20日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 山本 千代茂

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 青木 克子

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 杉村 繁夫

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

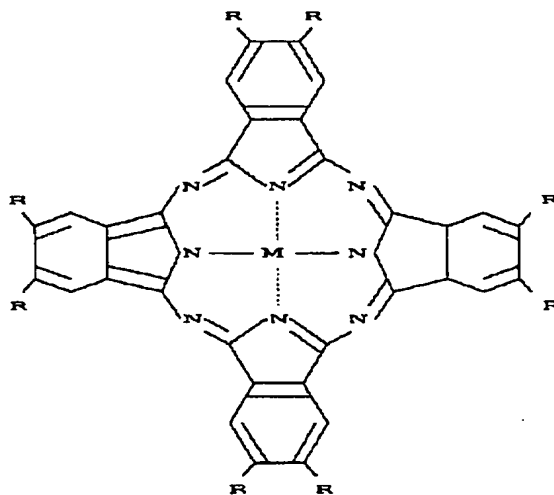
(54)【発明の名称】 インク及びインクジェットプリンタ

(57)【要約】 (修正有)

【目的】赤色から近赤外光を光源とする光学的文字認識走査装置やバーコード型走査装置に使用するインクジェットプリンタ及びこれに用いるインクを提供する。

【構成】このインクは、下記の化合物を含有し、インクジェットプリンタのうち、熱エネルギーをインク滴吐出エネルギーとして使うプリンタと電気機械変換によるエネルギーを使うプリンタそれぞれとこのインクを組み合わせた。

【化1】



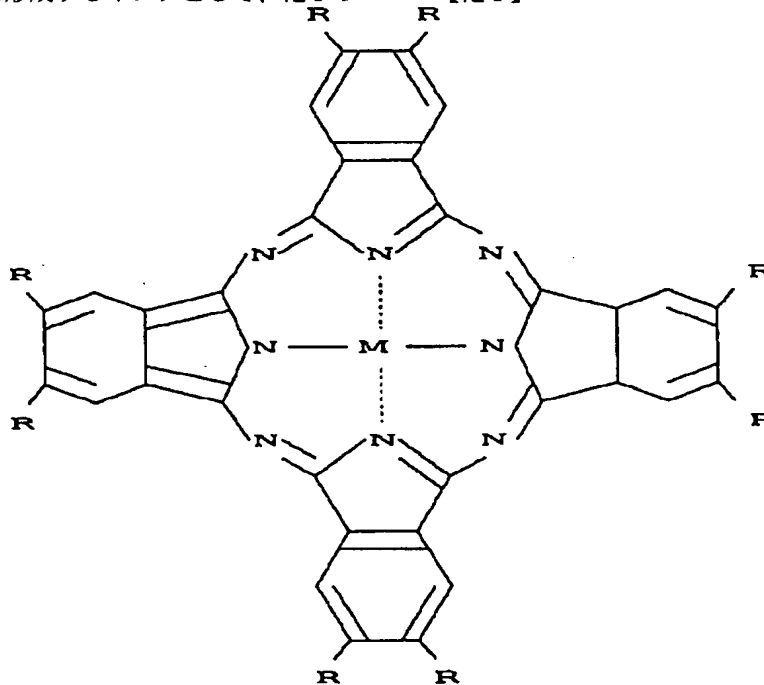
[MはCu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、またはAgを、RはCO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を表す。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 記録像を形成するインクとして、化1の\*

\* フタロシアニン化合物を含むことを特徴とするインク。

【化1】



【式中、MはCu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、またはAgを、RはCO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を表す。】

【請求項2】 インクに熱エネルギーを作用させて、記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録するインクジェットプリンタにおいて、前記インクとして請求項1記載のインクを使うことを特徴とするインクジェットプリンタ。

【請求項3】 電気機械変換手段を用いてインクに圧力を与えることにより、記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録するインクジェットプリンタにおいて、前記インクとして請求項1記載のインクを使うことを特徴とするインクジェットプリンタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規なインク組成物、特に記録ヘッドに設けられた微細な吐出口（ノズル孔）から吐出噴射させ、その液滴によって記録を行うインクジェット記録方式に適し、赤外線吸収特性を持つインクの組成及びこのインクを用いたインクジェットプリンタに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より通帳記載可能の現金自動支払機（ATM）等に使われている光学的文字認識走査装置（OCR、OMR）や、近年物流管理や製品管理等において様々な分野で使用されるようになったバーコード型の走査装置は、632.8nmのHe-Neレーザー、

660nmの発光ダイオード、670nmの半導体レーザー、690nmの発光ダイオード、780nmの半導体レーザー、940nmの赤外発光ダイオード等を光源に用いていることから、これら走査装置用のプリンタとしては、赤色光ないし近赤外光に感度を有する必要がある、カーボンブラック等の顔料を着色剤とするドット方式のプリンタが使用されてきた。しかしながらドット方式のプリンタは、印字音が大きいという問題がある。更に、記録媒体に段差があると、その段差に記録ヘッドのワイヤピンが引っかかりピン折れが発生したり、ピンの摩耗が促進され、記録ヘッド延いてはプリンタの信頼性を損ねるという問題を有する。

【0003】 そこで近年、赤外光を吸収する特定染料を含有するインクジェットインクやこれを用いたインクジェットプリンタの開発が活発に行われている。例えばクロム錯塩染料と特定の極性物質を組み合わせた方法（特開昭56-135568）、サルファ・ブラック1等の特定染料と凝固防止剤を組み合わせた方法（特開昭57-14660）等が提案されている。これらの方法においては、赤外光を吸収する特性を有するのみでなく、長期間保存中にインクの物性値が変化したり、固形分が析出することの無いインクとしての保存安定性についても留意されている。

【0004】 しかしながら、インクジェットプリンタに使用されるインクについては、良好な記録を得るために上記の特性以外に以下の諸条件を満足することが要求される。

【0005】 （1）粘度、表面張力、電解度、密度等の物性値が記録ヘッドのインク吐出特性に応じた適正範囲

内にあること。

【0006】(2) 長期間の使用中に、記録ヘッドの材料やインクを保持する部品とインクとの間の化学変化や、インクに熱が作用することによる化学変化等により固形分の析出が生じたり、インク物性値が変化しないこと。

【0007】(3) インクジェットプリンタの記録ヘッドのノズル孔は、一般に直径10～80 $\mu$ m程度であり、ノズル孔が目詰まりしたり、完全に詰まらなくてもノズル近傍に固形分、粘着物が付着したり、ノズル内のインクの物性値、特に粘度が大きく変化したりすると、記録性、吐出安定性、吐出応答性が低下する。そこで記録休止中に記録ヘッドのノズル孔が目詰まりしたり、ノズル孔内のインクが増粘したりすることのないこと。

【0008】(4) 記録に際して必要な印字濃度が得られること。

【0009】一般にインク中の染料含有量を増して印字濃度を高くしようとすると、上記(3)のノズル孔の目詰まりが生じ易くなる傾向がある。従って、インクに使用する溶媒に対する溶解度が高く、吸光係数(ある波長の光を吸収する能力)の高い染料が求められる。

【0010】(5) インクが被記録材に速やかに定着して、ドットに不規則な滲みが無いこと。

【0011】(6) 記録された画像が、耐水性、耐光性、耐擦過性を有すること。

【0012】更に記録ヘッド内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーにより記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録するインクジェットプリンタにおいては、装置の使用壽命を向上させるために、記録ヘッドの繰り返し使用壽命(耐久壽命)を向上させる必要がある。

【0013】上記のごとき記録ヘッドにおいては、記録ヘッド内のインク流路に、ファクシミリ等で使用されているサーマルヘッドを形成し、記録信号に応じてサーマルヘッドを発熱させ、これによりインクに気泡を発生させて、この圧力で液滴を吐出噴射させている。このため上記のごとき記録法に適用される記録ヘッドの使用壽命を決定している要因としては、具備されるサーマルヘッドの壽命の他に、その表面への固形物の沈積が挙げられる。すなわち気泡の発生、消滅の繰り返しの際にインクは高熱を受けるため、熱的に不安定なインクは、化学変化を起こし固形物が沈積することが予想される。

【0014】実際、気泡の発生、消滅を長く継続させると、その結果としてサーマルヘッドの表面近傍において、不溶物の生成沈積が起きることで、サーマルヘッドが発熱し難くなり、記録ヘッドの吐出不能を生じることが、多くの実験で経験され、且つ観察されている。

【0015】また、電気機械変換手段を用いてインクに

圧力を与えることにより、記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録するインクジェットプリンタにおいては、装置の信頼性を向上させるため、泡立ち難いインクを使用する必要がある。

【0016】この記録ヘッドにおいては、記録ヘッド内のインク流路内にある圧力室と呼ばれる位置に接着された電気機械変換手段である圧電素子に電圧を印加することにより、圧電素子が撓み、圧力室の容積が縮小してインク滴が吐出噴射される。然るに、記録ヘッドのインク流路内に、インクの他に気体(気泡)が存在していると、圧力室の容積が縮小しても、内在している気泡の体積が小さくなるのみで、インク滴は吐出されなくなる。インク流路内への気泡の浸入の原因として、泡立ち易いインクを急激に流すことが考えられる。

【0017】実際、泡立ち難いインクを使っている場合には、インク流路内に気泡が発生したり、吐出不能が発生することはないが、泡立ち易いインクを使っている場合には、インク流路内に気泡が発生したり、それ故圧電素子が撓み圧力室の容積が縮小しても、記録ヘッドの吐出不能を生じることが、多くの実験で経験され、且つ観察されている。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前述の従来技術では次のような欠点があった。

【0019】(1) 特開昭56-135568のインクを、記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えることにより液滴を発生させるインクジェットプリンタに使用したところ、数万回の液滴の吐出噴射により、サーマルヘッド表面への固形物の付着がみられ、更に数万回の液滴の吐出噴射を続けると、記録ヘッドは吐出不能となってしまった。またこのインクを、電気機械変換手段を用いてインクに圧力を与えることにより液滴を発生させるインクジェットプリンタに使用したところ、放置前には印字していたプリンタが、室温で2～3日放置し、その後印字しようとしたところ印字不能となってしまった。該プリンタの記録ヘッドのノズル孔を顕微鏡で観察したところ、ノズル孔に固形物の析出がみられた。

【0020】(2) 特開昭57-14660のインクを、電気機械変換手段を用いてインクに圧力を与えることにより液滴を発生させるインクジェットプリンタに使用したところ、ヘッドの吐出不能を生じた。記録ヘッド内のインク流路を拡大鏡を用いて観察したところ、直径0.1mm程度の気泡が大量に存在した。

【0021】(3) 上記の2件以外の従来技術においても、要求される性能を個々に満足させるインク開発は行われたが、それらを総合して全部もしくは複数の要求される性能を同時に満足させるインクは、いまだ開発されていない。

【0022】そこで、本発明は、筆者らの永年に渡る鋭

10

20

30

40

50

意研究の成果として、このような欠点を解決するためになされたものであり、赤外線吸収性に優れているのみでなく、上記の要求特性(1)から(6)を全て満たすこと。

【0023】更に、記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えることにより液滴を発生させるインクジェットプリンタに特有の要求特性である、高温に繰り返しさらされても化学変化を生じたり、サーマルヘッド表面に固形物が沈積しないこと。

【0024】更に、電気機械変換手段を用いてインクに 10 圧力を与えることにより液滴を発生させるインクジェット\*

\* トプリンタに特有の要求特性である、泡立ち難いこと。

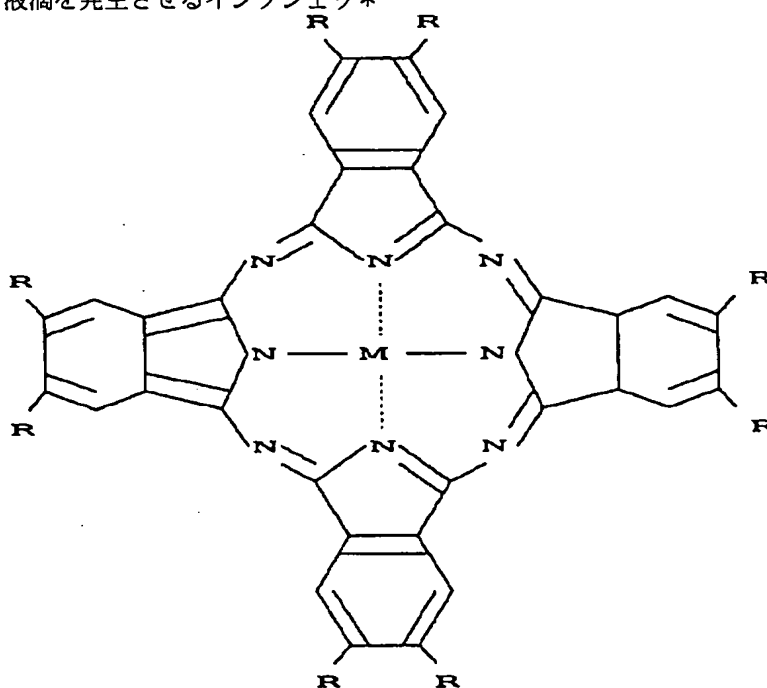
【0025】これら全てを満たすインク、及びこのインクを使ったインクジェットプリンタを提供することを目的とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明のインクは、記録像を形成するインクとして、化2のフタロシアニン化合物を含むことを特徴とする。

【0027】

【化2】



【0028】〔式中、MはCu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、またはAgを、RはCO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を表す。〕

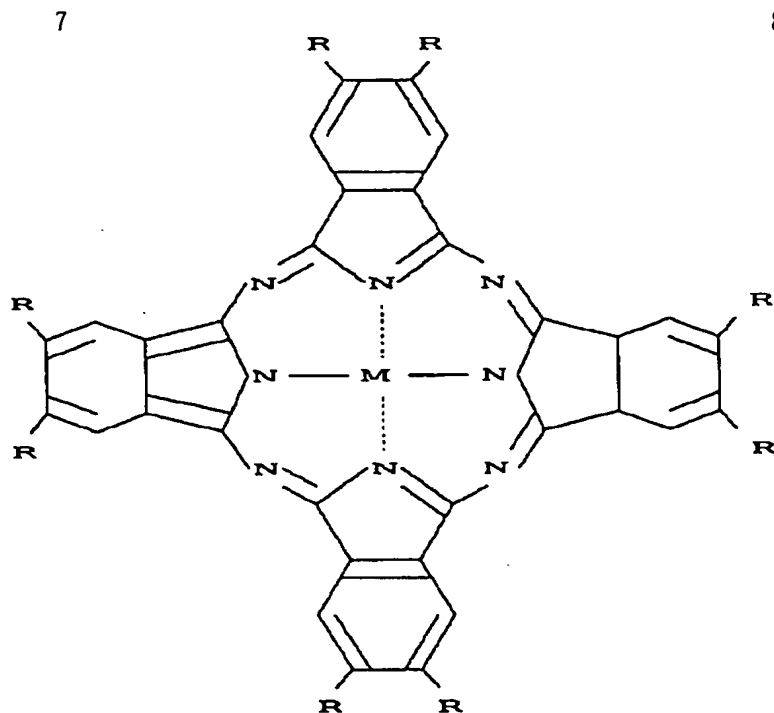
また本発明のインクジェットプリンタは、インクに熱エネルギーを作用させて、記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上に

ドット像を記録するインクジェットプリンタにおいて、前記インクが化3のフタロシアニン化合物を含むことを特徴とする。

【0029】

【化3】

(5)

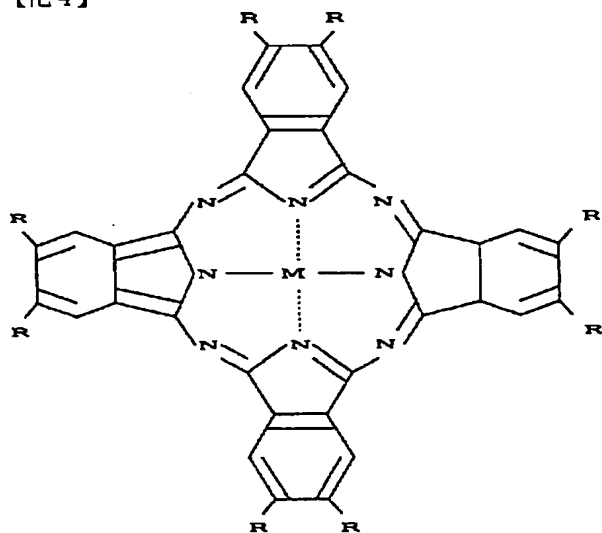


【0030】〔式中、MはCu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、またはAgを、RはCO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を表す。〕

更に本発明のインクジェットプリンタは、電気機械変換手段を用いてインクに圧力を与えることにより、記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録するインクジェットプリンタにおいて、前記インクが化4のフタロシアニン化合物を含むことを特徴とする。

【0031】

〔化4〕



【0032】〔式中、MはCu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、またはAgを、RはCO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を表す。〕

【0033】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を説明する。

【0034】本発明に用いるインクの基本組成としては、第1に着色剤、第2に溶媒である。着色剤としては、具体的に次のような化学構造のフタロシアニン化合物を挙げることができる。これらは、2種以上を混合して添加することもできる。

【0035】

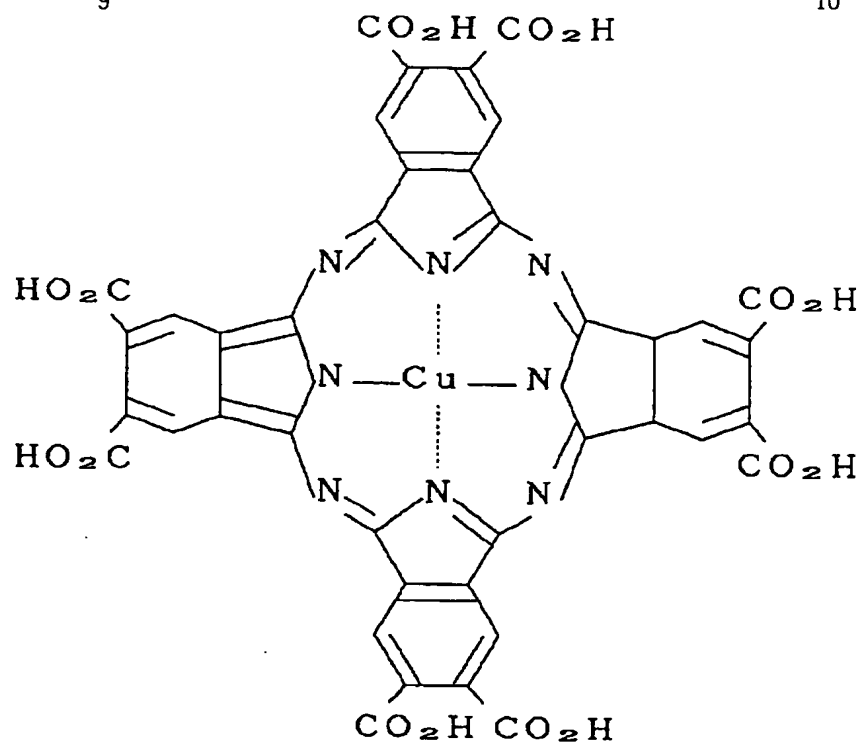
〔化5〕

(6)

特開平5-171085

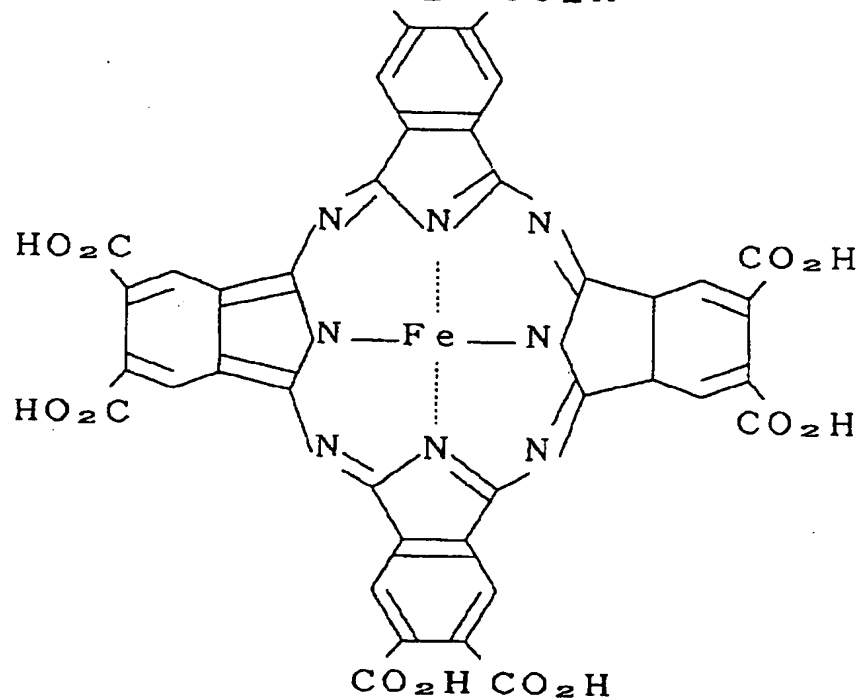
9

10



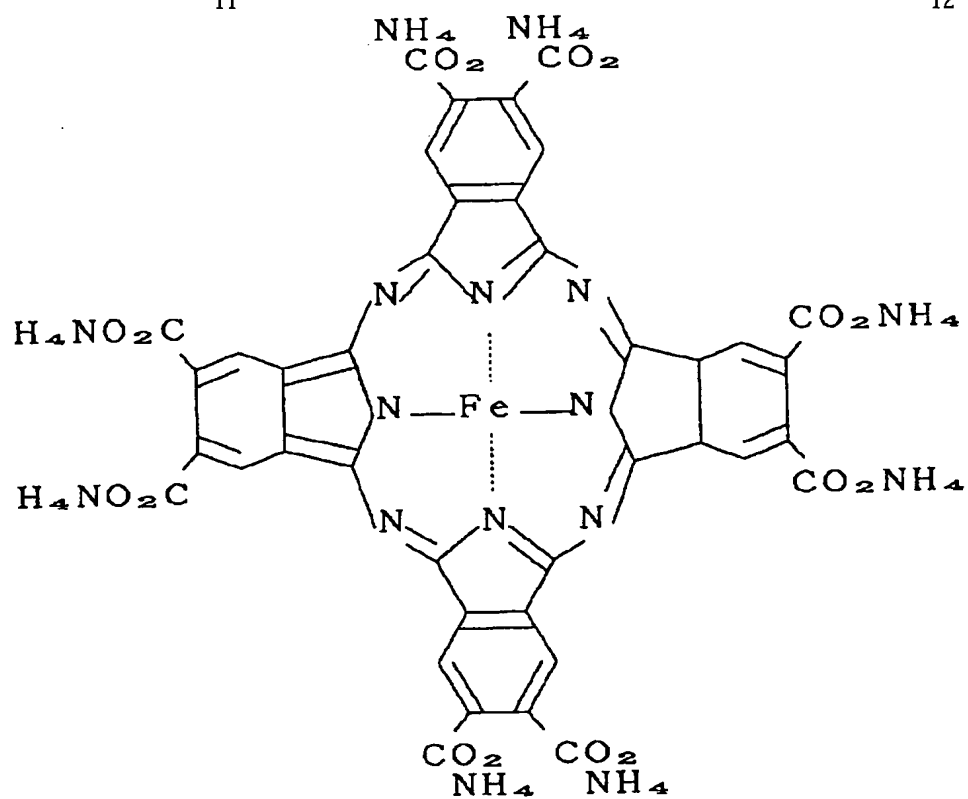
【0036】

\* \* 【化6】  
CO<sub>2</sub>H CO<sub>2</sub>H

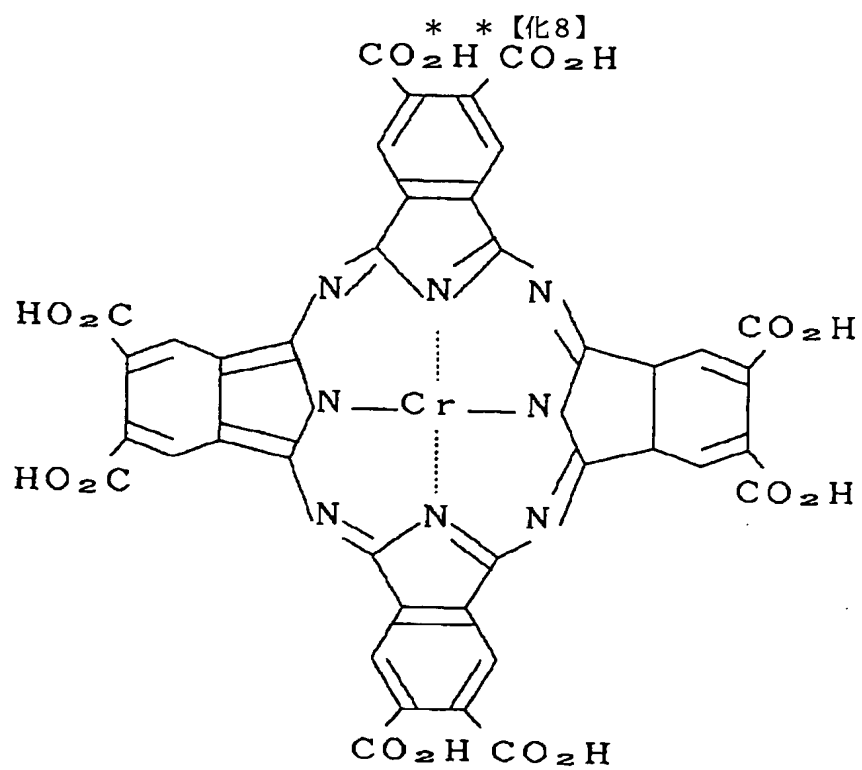


【0037】

【化7】



【0038】



【0039】

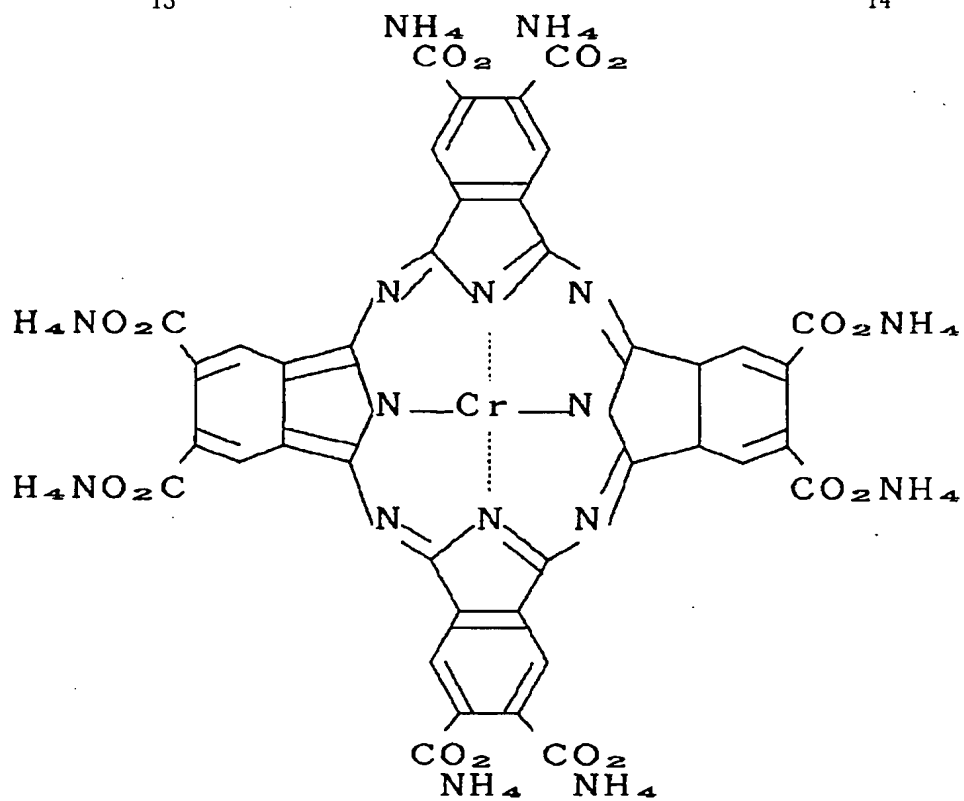
【化9】

(8)

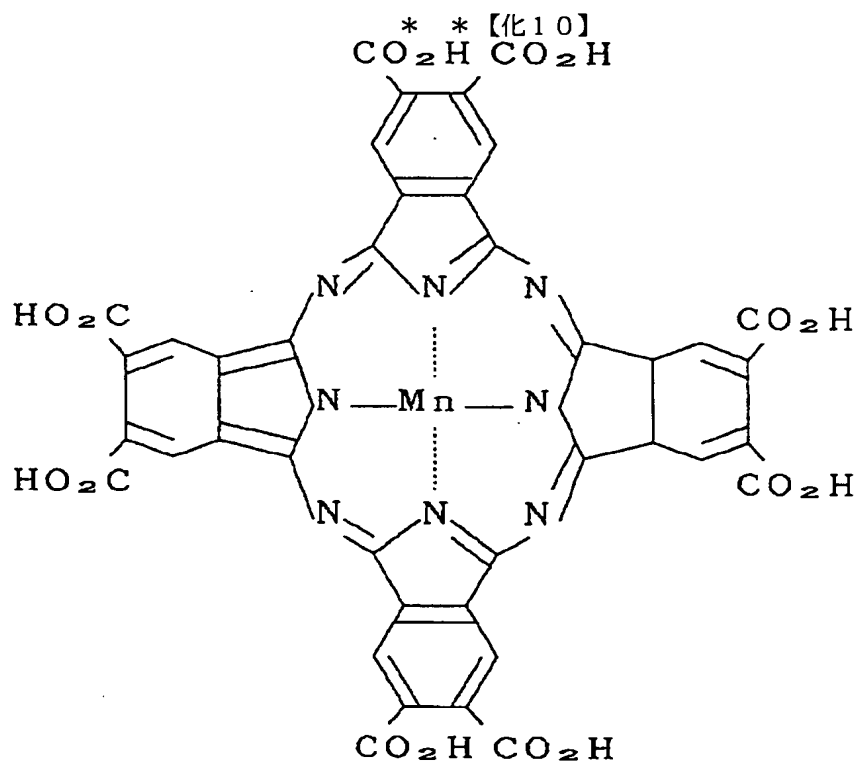
特開平5-171085

13

14



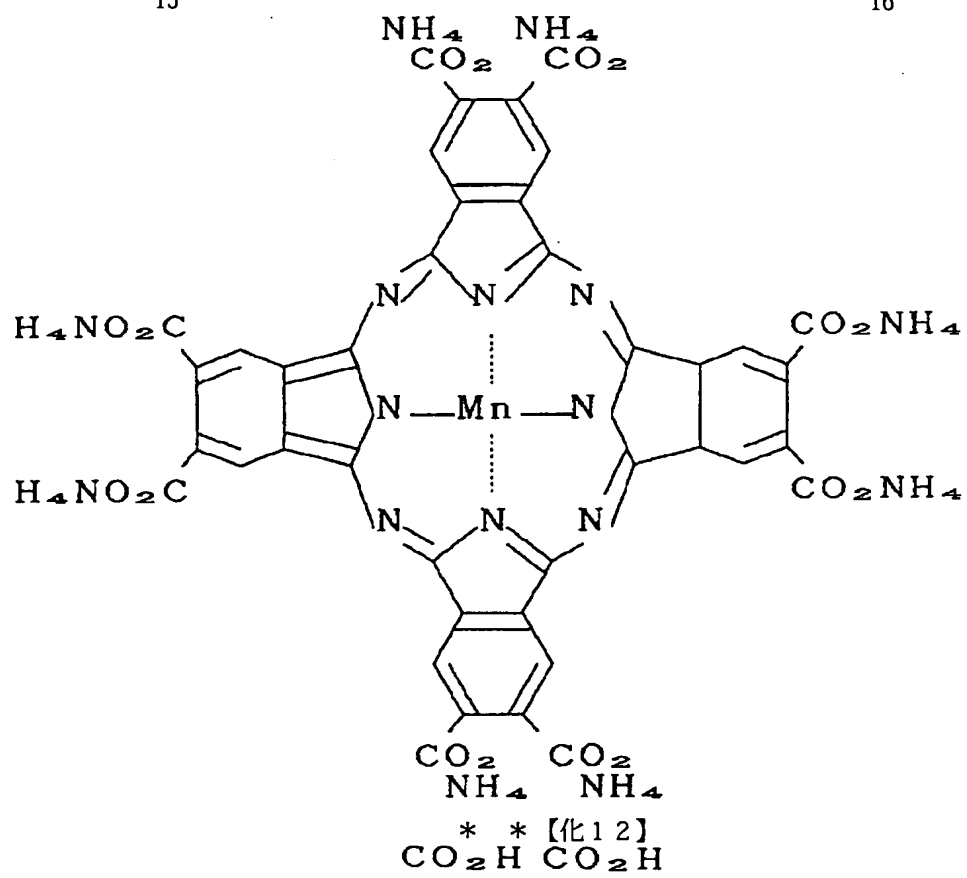
【0040】



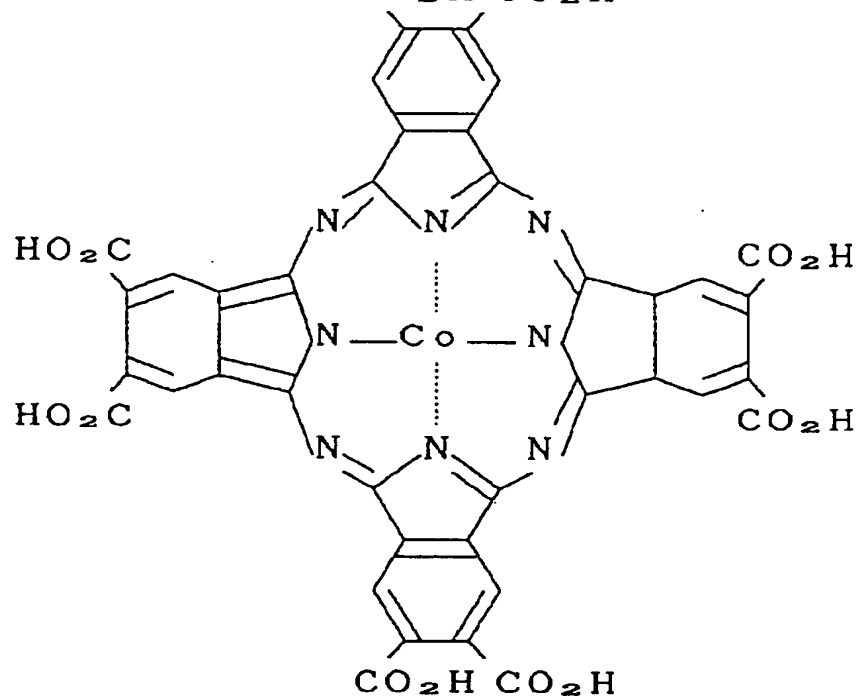
【0041】

【化11】



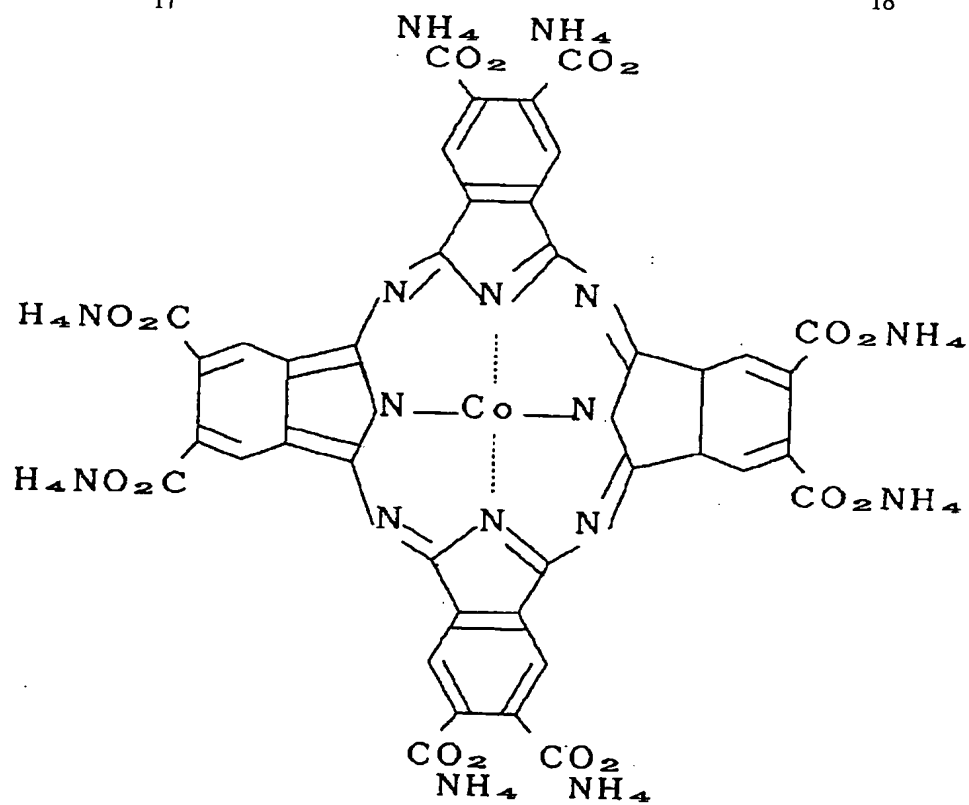


【0042】



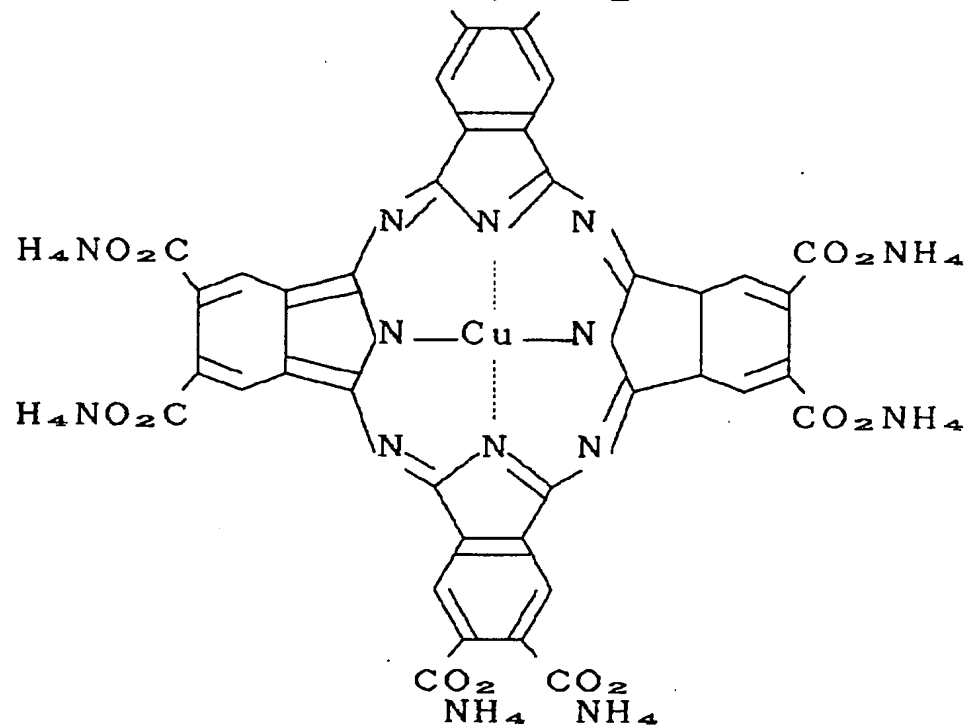
【0043】

【化13】



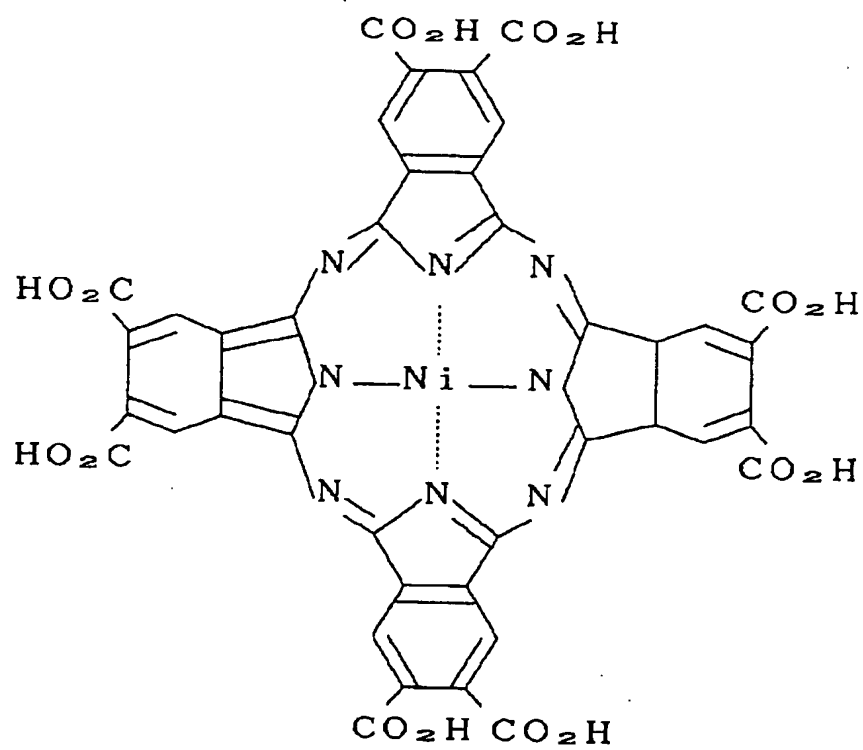
【0044】

\* \* 【化14】  
 $\text{NH}_4^+ \text{COO}^-$   $\text{NH}_4^+ \text{COO}^-$

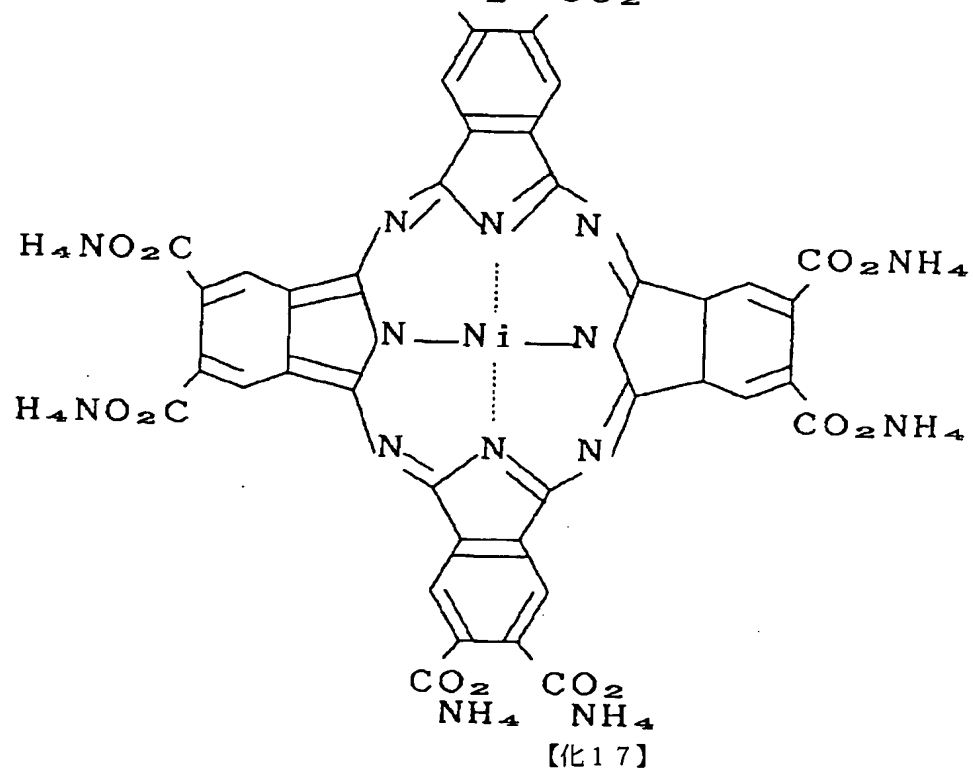
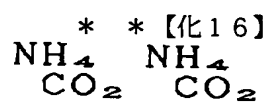


【0045】

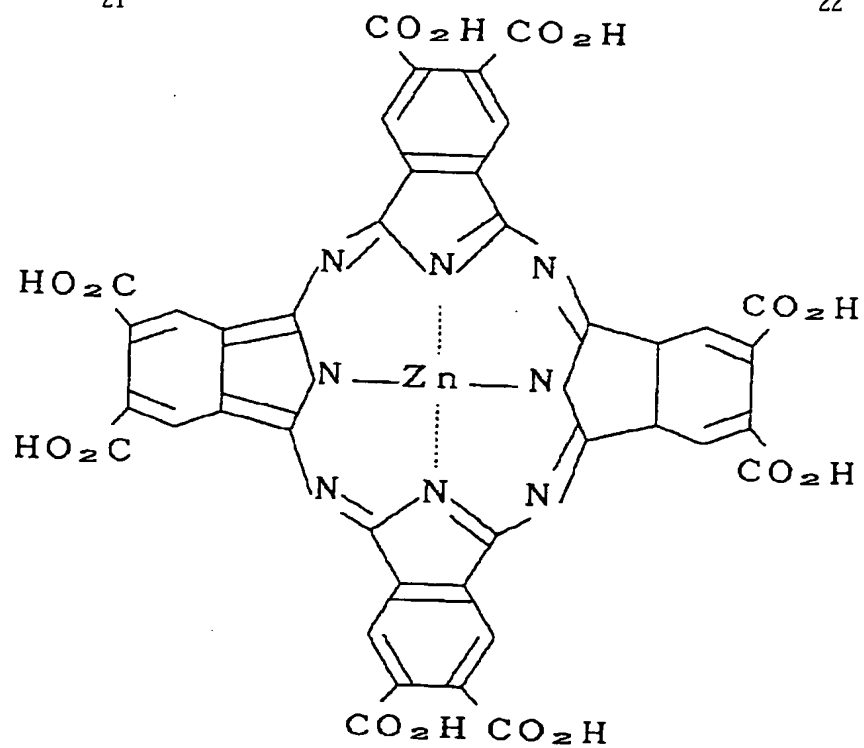
【化15】



【0046】

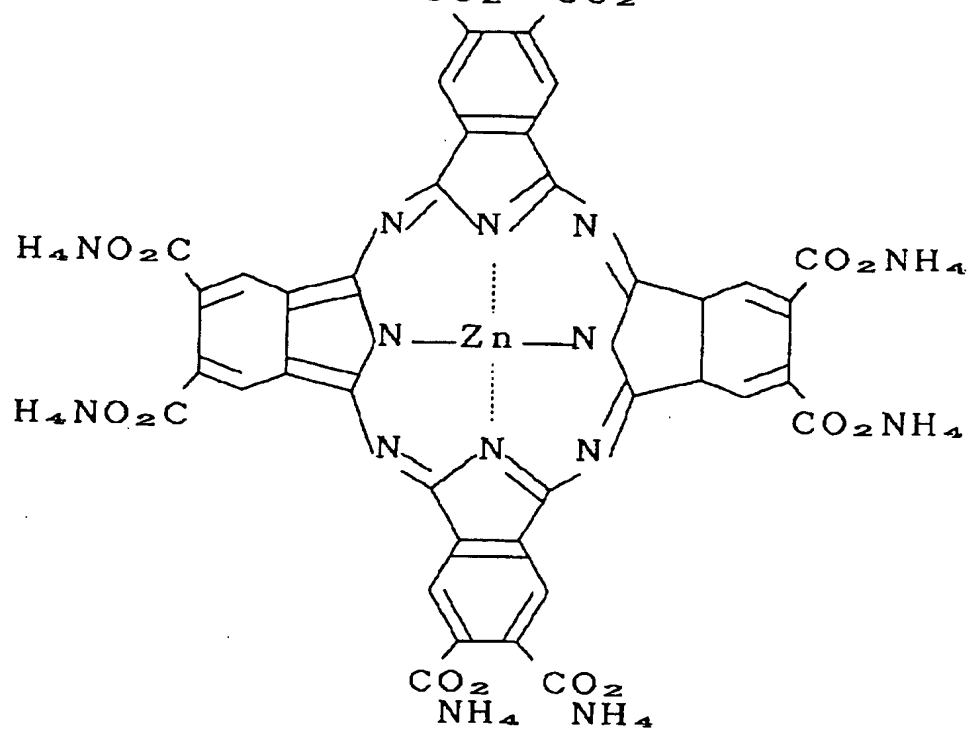


【0047】



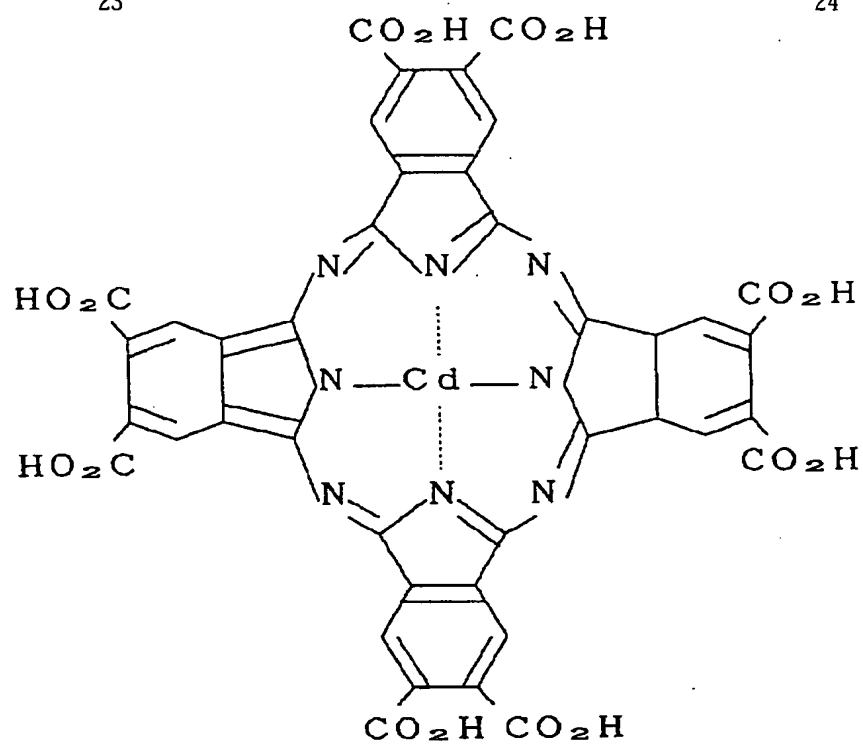
【0048】

\* \* 【化18】  
 $\text{NH}_4^+ \text{CO}_2^-$   $\text{NH}_4^+ \text{CO}_2^-$



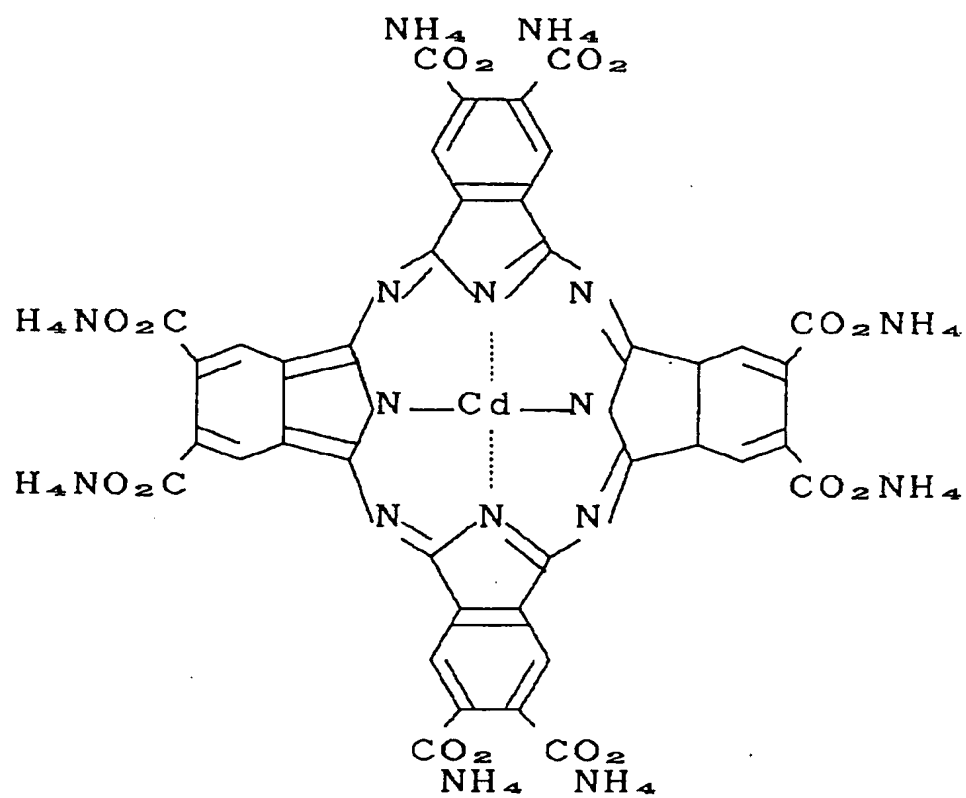
【0049】

【化19】



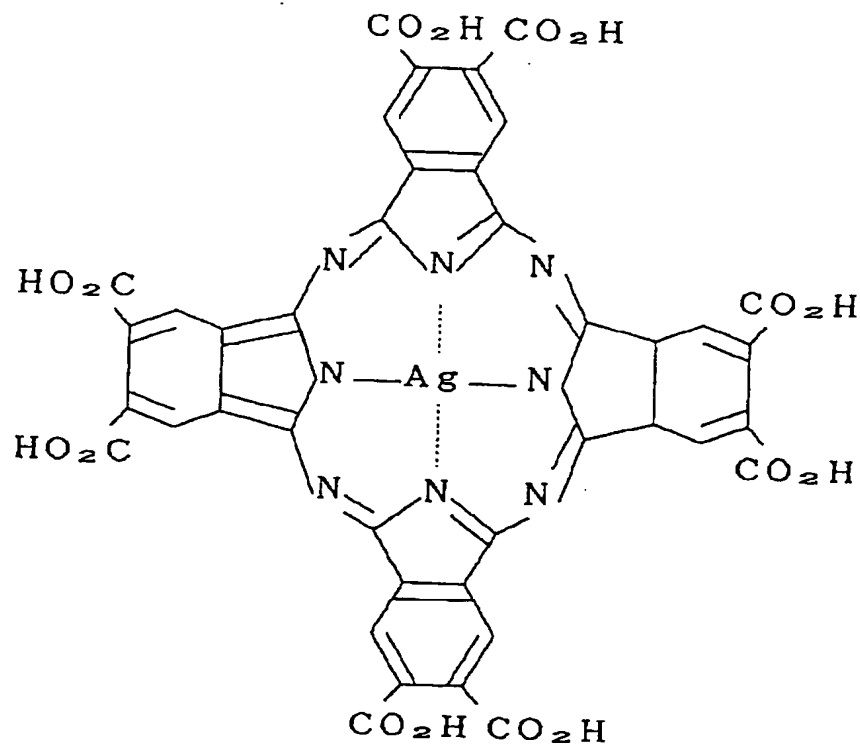
【0050】

\* \* 【化20】

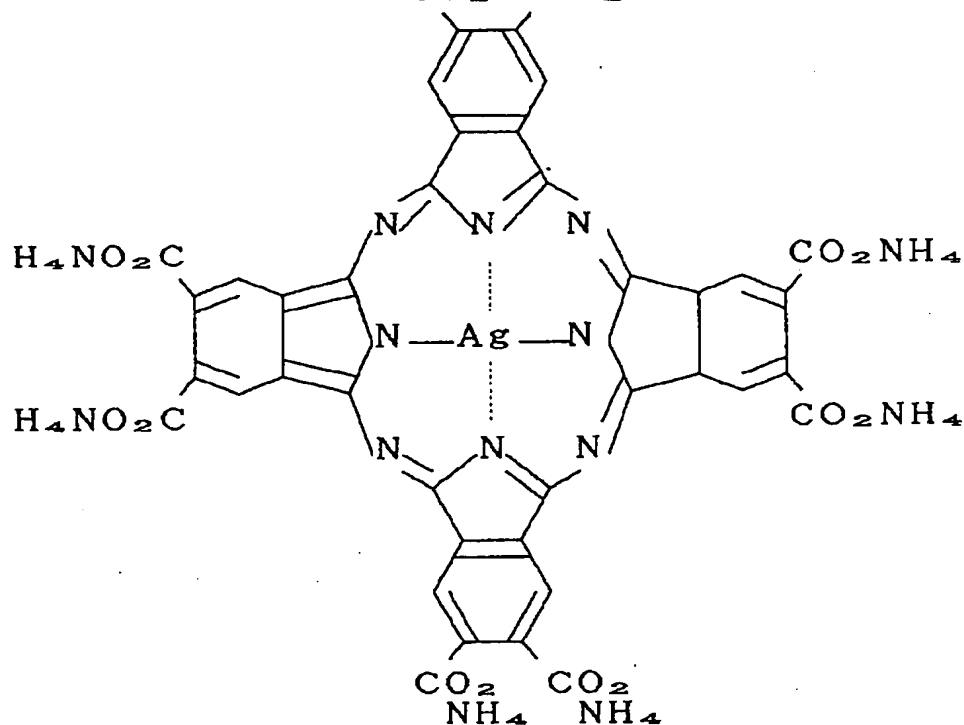
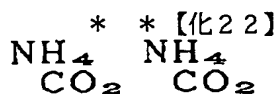


【0051】

【化21】



【0052】



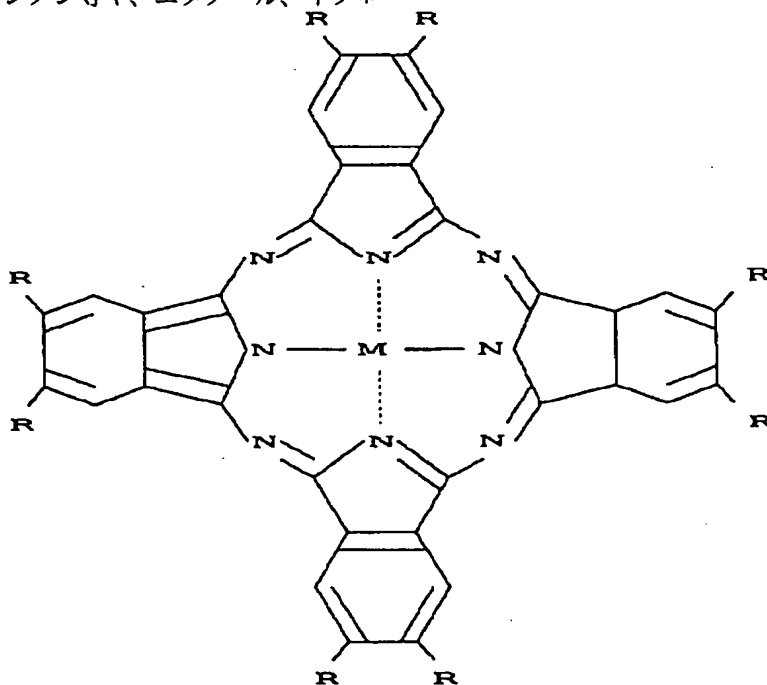
【0053】必要に応じてそれ以外の水溶性染料を添加する。水溶性染料としては、水溶性、安定性、耐光性、人体安全性、その他の要求される性能を満たすものとして、例えば、C. I. ダイレクトブラック17, 19, 32, 51, 71, 108, 146, 154, 168; C. I. ダイレクトブルー6, 22, 25, 71, 8

6, 106, 199; C. I. ダイレクトレッド1, 4, 17, 28, 83; C. I. ダイレクトイエロー12, 24, 86, 98, 142; C. I. アシッドブラック2, 24, 31, 52, 112, 118; C. I. アシッドブルー9, 22, 93, 104, 167, 234; C. I. アシッドレッド1, 32, 51, 52, 1

15, 180, 317; C. I. アシッドイエロー1, 17, 25, 61等が挙げられる。

【0054】溶媒としては、水（脱イオン水または純水）と、水溶性の各種有機溶剤の混合物を主な液媒体成分とする。水溶性の有機溶剤としては、蒸気圧が低く、蒸発乾燥しにくいポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、トリエチレングリコール等のアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールメチル（エチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル

（エチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等や、エタノール、イソ\*



【0058】〔式中、MはCu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、またはAgを、RはCO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を表す。〕

上記水溶性有機溶剤の含有量は、インク全重量に対して0～70重量%、より好ましくは2～40重量%の範囲である。又、水の含有量は、インク全重量に対して、10～90重量%、より好ましくは40～85重量%の範囲とすることが望ましい。

【0059】次に本発明のインクジェットプリンタの記録ヘッドの構成と、プリンタの駆動方法を説明する。

【0060】図1、図2、図3は、電気機械変換手段を用いてインクに圧力を与えることにより、記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録する本発明の第一のインクジェットプリンタの一実施例を示す図である。

【0061】図1は記録ヘッドの第1の基板の平面図、図2はインク滴吐出中の記録ヘッドの断面図、図3は記録ヘッドの斜視図である。それぞれの図において、同一

\*プロパノール等の表面張力の低い溶剤などがあげられる。

【0055】上記成分の他に更に物性値を最適化したり、特性を向上するために、種々の添加剤を使用することができる。たとえば粘度調整剤、表面張力調整剤、防カビ剤等である。

【0056】本発明のインク中の化23のフタロシアニン化合物の含有量は、どの化学構造の場合にも、インク全重量に対して0.1～10重量%、より好ましくは0.3～4重量%の範囲内とすることが望ましい。

【0057】

【化23】

番号は同じものを示す。また図3においては、簡単のためにノズル数を5個にして示してある。

【0062】10は第1の基板であり、ポリサルフォーン、ポリカーボネイト等のプラスチック樹脂やガラス、セラミックを型成形やレーザー加工等で成形したり、ガラス板をフォトリソ技術を使い加工したり、ガラス板や金属板に融着ないし接着した光硬化性樹脂をフォトリソ技術を使って加工し成形したものである。11はノズル孔、13は圧力室、15は共通インク室、12、14はノズル側及び供給側インク流路であり、第1の基板10に彫って形成されている。16はインク供給口である。圧電素子17は第1の基板10に第2の基板18が溶着ないし接着されてインク流路が形成された後に、図の位置の第2の基板上に接着される。20は飛翔インク滴、21は記録媒体である。

【0063】本発明による第一のインクジェットプリンタの駆動方法は、第1の基板10と第2の基板18が接着ないし、溶着されてできた記録ヘッドのインク供給口

16から供給されたインク19が、ノズル孔11まで満たされた状態にて、第2の基板18の圧力室13に対面した位置に接着された圧電素子17に電圧を印加することにより、圧電素子17が撓み、圧力室13の容積が縮小してインク滴20が吐出噴射され、記録媒体21に向かって飛翔する。

【0064】図4、図5、図6は、インクに熱エネルギーを作用させて、記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録する本発明の第二のインクジェットプリンタの一実施例を示す図である。

【0065】図4はインク滴吐出中の記録ヘッドの断面図、図5は図4におけるA-Bでの断面図、図6は図4、図5に示すサーマルヘッドを5個並べて構成した記録ヘッドの斜視図である。それぞれの図において、同一番号は同じものを示す。

【0066】記録ヘッドは、ファクシミリ等の感熱記録に用いられているサーマルヘッド41と、基板40とから構成される。基板40は、プラスチック樹脂やガラス、セラミックを型成形やレーザー加工等で成形した

\*ンタル酸化物等で形成される保護膜42、金、銅、アルミニウム等で形成される電極43-1、43-2、タンタル・シリコン酸化物やポリシリコンで形成される発熱抵抗体44、ガラス等でできた蓄熱層45、アルミナ（酸化アルミニウム）等の放熱性の良い基板46より成っている。

【0067】本発明による第二のインクジェットプリンタの駆動方法は、基板40とサーマルヘッド41が接しないし、溶着されてできた記録ヘッドのインク流路にインク47が満たされている状態で、電極43-1、43-2に電気信号が加わると、サーマルヘッド41のnで示される部分が急激に発熱し、ここに接しているインク47に気泡が発生し、その圧力でインクが吐出噴射し、ノズル孔48よりインク滴49となり、記録媒体50に向かって飛翔する。

【0068】ここで上記記録ヘッドとインクを用いたプリンタの実施例と比較例により、更に詳細に本発明を説明し、併せて効果を例証する。

【0069】[実施例1] 下記の成分を混合し、攪拌を十分行なって溶解させた後、穴径0.8μmのメンブランフィルターを用いて濾過して水溶性インクを作製した。

【0070】

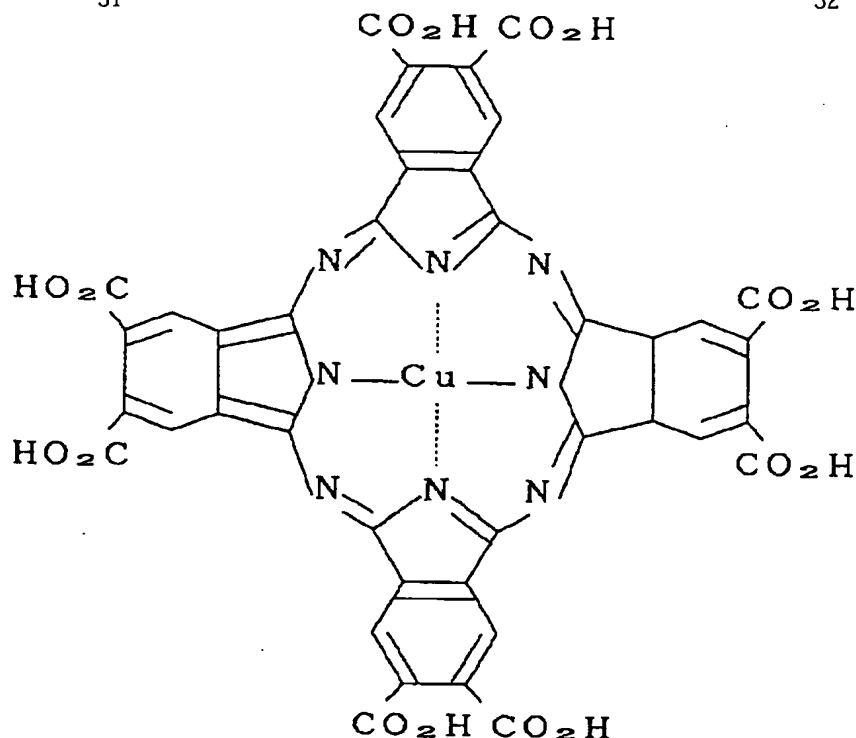
【数1】

着色剤：化24のフタロシアニン化合物	2.5重量%
表面張力調整剤：ポリオキシエチレンアルキルエーテル	
(界面活性剤)	1.0重量%
溶媒：トリエチレングリコール	2.0重量%
グリセリン	20.0重量%
水	74.5重量%

【0071】

【化24】





【0072】この水溶性インクを、ポリカーボネイトで型成形により製造した第1の基板10とシート状のポリカーボネイトの第2の基板18とからなる記録ヘッドを用いた本発明の第一のインクジェットプリンタに供給し、インク滴を吐出噴射させた。記録ヘッドのノズル孔11の寸法は、短辺60 $\mu$ m、長辺70 $\mu$ m、高さ30 $\mu$ mの台形形状であり、ノズル孔の数は9個、ノズルピッチは350 $\mu$ m、圧電素子の駆動電圧は常温で100V、周波数2.0kHzである。

【0073】図7は、実施例1のインク滴吐出中の記録ヘッドの透視図であり、インク供給口16から共通インク室15、供給側インク流路14、圧力室13、ノズル側インク流路12、ノズル孔11までインクで満たされており、気泡の浸入がない。このためドット抜けが発生することなく印字できる。

【0074】上記の条件にて、中性紙のPPC用紙（富士ゼロックス製）と、酸性紙のレジスター用紙（大昭和製紙製）、45kg上質紙（十條製紙製）、再生紙「やまゆり」（本州製紙製）に印字を行い、インクが乾燥するまでの時間を目視で観察したところ、1秒以下であった。更に印刷物の印字濃度を濃度計（マクベス社製、プリントコントラストメーターPCM-II）で測定した。約550nmに最大吸収を示す可視光型の感度特性を持

つフィルターを濃度計に挿入して印字ドットの反射率を測定したところ、記録媒体により異なるが、平均して反射率は15%であった。これから印字濃度を計算すると、光学反射濃度OD値が0.8である。該フィルターに対するOD値が0.8あると、目で見たときにも十分な黒さを感じる。

【0075】また約950nmに最大吸収を示す近赤外線型の感度特性を持つフィルターを濃度計に挿入して印字ドットの反射率を測定したところ、記録媒体によるばらつきを平均して反射率は15%であった。これから印字濃度を計算すると、光学反射濃度OD値が0.8である。該フィルターに対するOD値が0.8あると、前に記載した光学的文字認識走査装置や、バーコード型の走査装置で認識することが十分可能である。

【0076】次にこのインクジェットプリンタを室温に放置し、1週間後に印字したところ、正常に印字できた。プリンタの記録ヘッドのノズル孔を顕微鏡で観察したところ、ノズル孔はインクで満たされており、固形分の析出は観察されなかった。

【0077】以上の評価結果を、以下に記載する実施例2、3、4、比較例1の結果と共に、表1に示す。

【0078】

【表1】

		実 施 例				比較例
		1	2	3	4	1
ドット抜け（気泡の発生）		無し		無し		多数発生
1週間放置後の印字		正常に可能		正常に可能		
ノズル孔への固形物の析出		無し		無し		
1億ドットの印字			可能		可能	
サーマルヘッド保護膜への固形物の付着			無し		無し	
インク乾燥時間	PPC用紙	1秒以下		9秒		
	レジ用紙	1秒以下		13秒		
	上質紙	1秒以下		11秒		
	再生紙	1秒以下		14秒		
印字物反射率 *1	PPC用紙	13%		4%		
	レジ用紙	16%		5%		
	上質紙	13%		5%		
	再生紙	17%		7%		
	平均	15%		5%		
印字物反射率 *2	PPC用紙	12%		24%		
	レジ用紙	17%		33%		
	上質紙	13%		28%		
	再生紙	17%		36%		
	平均	15%		30%		

注記\*1：最大吸収550nmのフィルターを濃度計に挿入した場合

\*2：最大吸収950nmのフィルターを濃度計に挿入した場合

【0079】〔実施例2〕アルミナ基板46上に、ガラス層45をスクリーン印刷で5 $\mu$ m厚に形成し、続いて発熱抵抗体44としてTaSiO<sub>2</sub>を1000オングストローム厚に、金を電極43-1、43-2として3000オングストローム厚に積層した後、選択エッチングによって50 $\mu$ m×200 $\mu$ mの発熱抵抗体パターンを形成した。次にSiO<sub>2</sub>層をスパッタリングにより3500オングストローム厚に保護膜42として積層して基板上に電気・熱変換体を形成しサーマルヘッド41とした後、幅50 $\mu$ m×深さ50 $\mu$ mのインク流路を刻んだポリサルフォンの基板40を、インク流路と発熱抵抗体が合致するように接合した。引き続き発熱抵抗体の先端と、ノズル孔面48の距離が250 $\mu$ mになるよう\*

\*にノズル面を研磨して本発明の第二のインクジェットプリンタの記録ヘッドを作成した。この記録ヘッドを用いて実施例1のインクを吐出させた。記録ヘッドの駆動条件として、周波数5kHz、印加電圧40V、印加パルス幅10 $\mu$ secで駆動したところ、1億回のインク滴の吐出噴射の後においても、正常に吐出を行った。この記録ヘッドを分解し、サーマルヘッド部分を顕微鏡で観察したところ、保護層への固形分の付着は観察されなかった。

【0080】〔実施例3〕実施例1と同じ条件にて、下記の成分の水溶性インクを作製した。

【0081】

【数2】

着色剤：化25のフタロシアニン化合物

C. I. ダイレクトブラック168

キレート剤：エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム

1. 0重量%

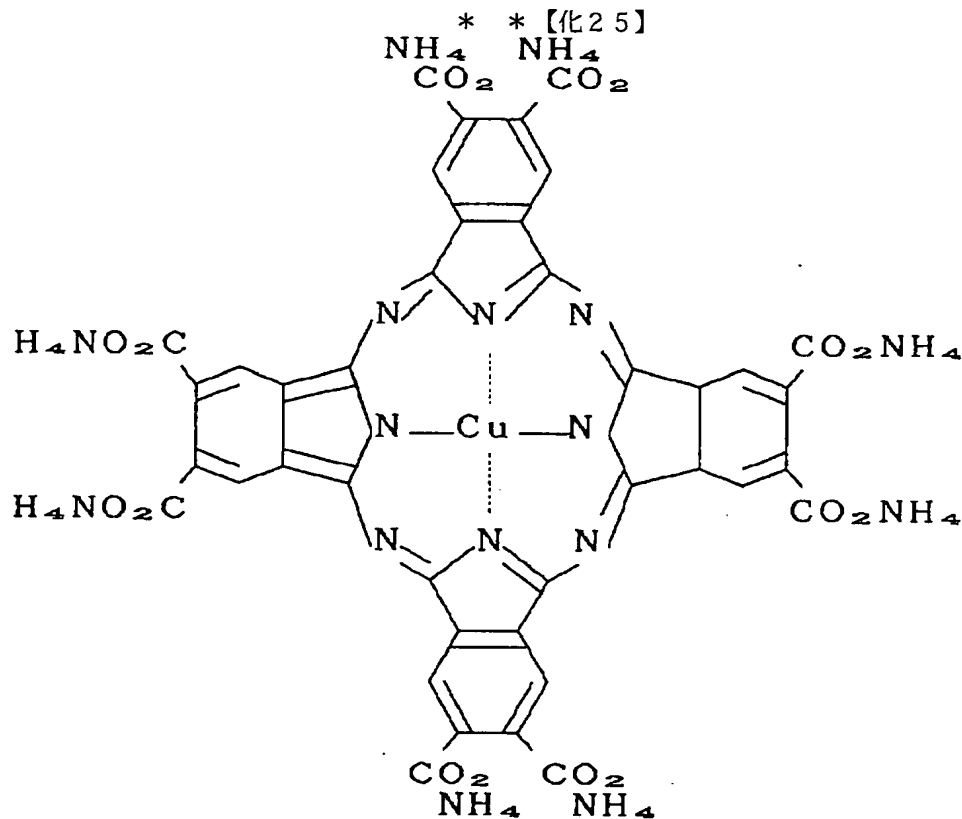
1. 5重量%

0. 2重量%

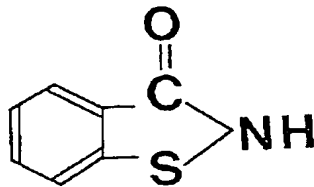
35  
防カビ剤：化26の化合物  
溶媒：ポリエチレングリコール#200  
水

36  
0.3重量%  
15.0重量%  
82.0重量%

【0082】



【0083】  
【化26】



【0084】このインクを、フォトリソ技術を使い、ガラス板にインク流路を形成した第1の基板10と、厚み0.3mmのガラス板の第2の基板18とからなる記録ヘッドを用いた本発明の第一のインクジェットプリンタに供給し、インク滴を吐出噴射させた。記録ヘッドのノズル孔11の寸法は、長さ40μm、高さ25μmの長方形形状であり、ノズル孔の数は24個、ノズルピッチは140μm、圧電素子の駆動電圧は常温で120V、周波数2.5kHzである。

【0085】本実施例においても、図7に示す如く、インク吐出中にインク流路への気泡の発生はみられなかった。また実施例1と同様の記録媒体に印字を行い、インクが乾燥するまでの時間を目視で観察したところ、10秒程度であった。更に印刷物の印字濃度を濃度計で測定したところ、約550nmに最大吸収を示す可視光型の感度特性を持つフィルターを濃度計に挿入しての反射率

は、各記録媒体の平均で5%であった。これから印字濃度を計算すると、光学反射濃度OD値が1.3である。また約950nmに最大吸収を示す近赤外線型の感度特性を持つフィルターを濃度計に挿入しての反射率は、各記録媒体の平均で30%であった。これから印字濃度を計算すると、光学反射濃度OD値が0.5である。このフィルターに対するOD値が0.5であっても、上に記載した光学的文字認識走査装置や、バーコード型の走査装置で認識することが可能である。

【0086】次にこのインクジェットプリンタを室温に放置し、1週間後に印字したところ、正常に印字できた。プリンタの記録ヘッドのノズル孔を顕微鏡で観察したところ、ノズル孔はインクで満たされており、固形分の析出は観察されなかった。

【0087】【実施例4】実施例2において使用した本発明の第二のインクジェットプリンタを用いて、上記の実施例3のインクを吐出させた。記録ヘッドの駆動条件は、実施例2と同じである。この場合にも1億回のインク滴の吐出噴射の後においても、正常に吐出を行った。更に記録ヘッドを分解し、サーマルヘッド部分を顕微鏡で観察したところ、保護層への固形分の付着は観察されなかった。

【0088】【比較例1】下記の成分を混合し、特開昭57-14660に記載の方法と同様にして、水溶性イ

ンクを作製した。

【0089】

\*【数3】

\*

サルファ・ブラック1	1. 0重量%
ダイレクトブラック163	3. 25重量%
ソジウム2-ピリジメチオール-1-オキサイド	0. 1重量%
テトラソジウム・エチレンジアミンテトラアセテート	0. 2重量%
2-ハイドロキシエチル置換ポリエチレンイミン	6. 0重量%
炭酸ナトリウム	0. 2重量%
重炭酸ナトリウム	0. 1重量%
ポロエチレングリコール#200	5. 0重量%
N-メチル-2-ピロリドン	4. 0重量%
エチレングリコールモノブチルエーテル	3. 0重量%
水	77. 15重量%

この水溶性インクを、電気機械変換手段を用いてインクに圧力を与えることにより、記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録するインクジェットプリンタに供給し、インク滴を吐出噴射させた。記録ヘッドの構造、構成と駆動条件は、実施例1と同じである。

【0090】図8は、比較例1のインク滴吐出中の記録ヘッドの透視図である。81はノズル孔であり、82はノズル側流路、83は圧力室、84は供給側インク流路、85は共通インク室、86はインク供給口であり、インク供給口86からノズル孔81までインクで満たされている。また87は気泡を示す。このように共通インク室85、供給側インク流路84、圧力室83、ノズル側インク流路82に直径0. 1mm程度の大量の気泡87の浸入が見られる。圧力室83内に気泡がある状態で、圧電素子に電圧を印加し、撓ませ、圧力室83の容積を縮小させようとしても、容積縮小分を気泡が吸収し

※ット抜けが多発する。この原因は、着色剤であるサルファ・ブラック1を水に溶かした場合、非常に泡立ち易くなるためである。

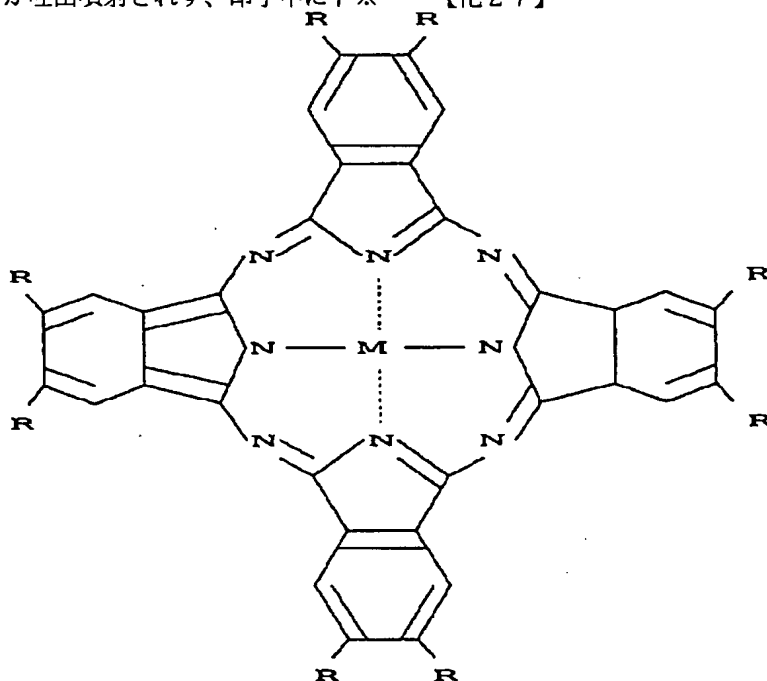
【0091】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は、次のような優れた効果を有する。

【0092】(1)化27のフタロシアニン化合物が、どれも優れた赤外線吸収特性を持つと共に、他の水溶性染料との併用が可能のため、インクとして印字することにより、目視での高い濃度が確保できると共に、630nm~940nmの赤色あるいは近赤外の発光ダイオードや半導体レーザーを用いた光学的文字認識装置(OCR、OMR)やバーコード型の走査装置での認識が十分可能となり、これら装置用のプリンタのインクとして使用できる。このような効果が、再生紙を含むあらゆる種類の紙に対しても適用できる。

【0093】

【化27】



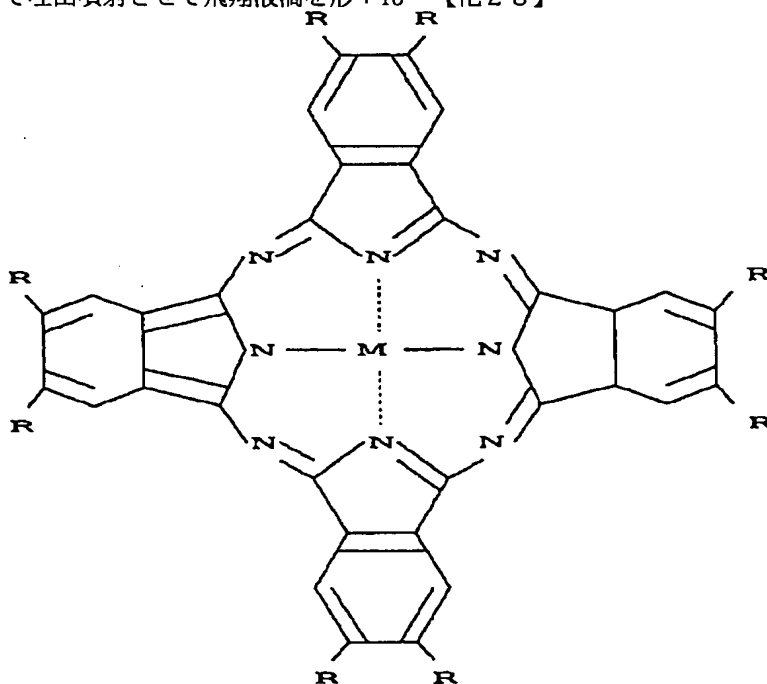
【0094】〔式中、MはCu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、またはAgを、RはCO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を表す。〕

(2) 化28のフタロシアニン化合物はどれも、熱作用に対しても、また記録ヘッドやインクを保持する部品を構成するガラス、プラスチック、セラミック、ゴム等との化学変化に対しても安定である。このため①本発明のインクを、記録ヘッド内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、このエネルギーにより記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形

\*成し、記録媒体上にドット像を記録するインクジェットプリンタに使用し繰り返しの熱作用を受けても、インクが化学変化を起こしたり、固形分が沈積したり、吐出不能を起こしたりすることはない。②長期間の使用中止や休止中に、記録ヘッドの材料やインクを保持する部品と化学変化を起こすことがなく、それ故、これが原因となる固形分の析出やインク物性値の変化、吐出不能が発生しない。

【0095】

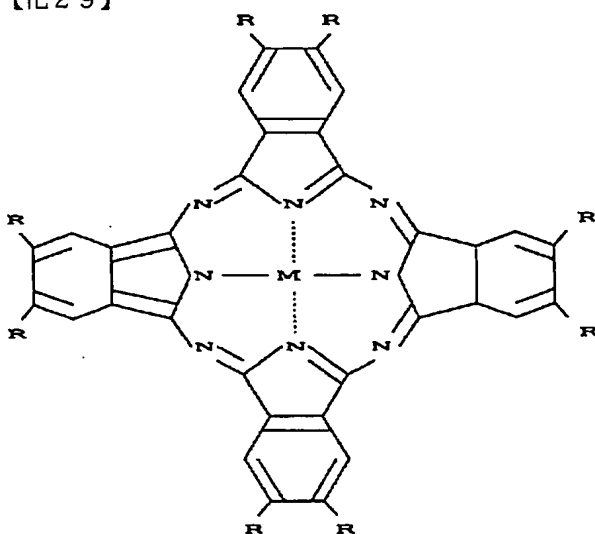
【化28】



【0096】〔式中、MはCu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、またはAgを、RはCO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を表す。〕

(3) 化29のフタロシアニン化合物の、水やポリアルキレングリコール類、アルキレングリコール類、グリセリン、多価アルコールの低級アルキルエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の溶剤への溶解性が非常に良いことから、本発明のインクを、記録ヘッド内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、このエネルギーにより記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録するインクジェットプリンタに使用する場合においても、また、電気機械変換手段を用いてインクに圧力を与えることにより、記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録するインクジェットプリンタに使用する場合においても、ノズル孔への固形分の析出や粘着物の付着、ノズル内のインクの粘度の大幅な増加はなく、長期間の記録休止後においても正常に印字することができる。

【0097】



【0098】〔式中、MはCu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、またはAgを、RはCO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を表す。〕

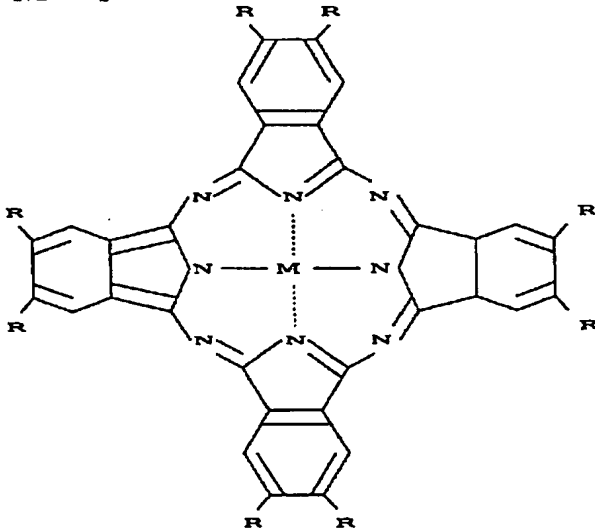
(4) 化30のフタロシアニン化合物の水溶物は、どれも、非常に泡立ち難く、それ故本発明のインクを電気機

41

械変換手段を用いてインクに圧力を与えることにより、記録ヘッドのノズル孔から液滴として吐出噴射させて飛翔液滴を形成し、記録媒体上にドット像を記録するインクジェットプリンタに使用する場合、記録ヘッドやプリンタのいかなる駆動条件においても、記録ヘッドのインク流路内への気泡の発生はない。

【0099】

【化30】



【0100】〔式中、MはCu、Fe、Cr、Mn、Co、Ni、Zn、Cd、またはAgを、RはCO<sub>2</sub>H、CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>を表す。〕

(5) 更に本発明によれば、インクジェットプリンタ共通の必要特性であるところの、インクの保存安定性、高い吐出安定性と吐出応答性、印字物の速やかな定着と\*

\* 高い印字品質が確保できるという効果も有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す記録ヘッドの第1の基板の平面図。

【図2】本発明の一実施例を示すインク滴吐出中の記録ヘッドの断面図。

【図3】本発明の一実施例を示す記録ヘッドの斜視図。

【図4】本発明の別の実施例を示すインク滴吐出中の記録ヘッドの断面図。

10 【図5】本発明の別の実施例を示す記録ヘッドの断面図。

【図6】本発明の別の実施例を示す記録ヘッドの斜視図。

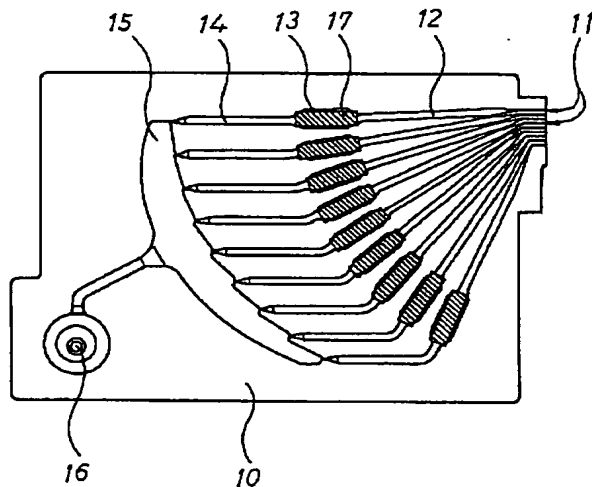
【図7】本発明の一実施例を示すインク滴吐出中の記録ヘッドの透視図。

【図8】従来技術の例を示すインク滴吐出中の記録ヘッドの透視図。

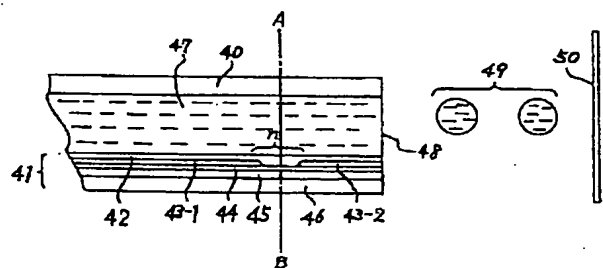
【符号の説明】

- |    |         |
|----|---------|
| 10 | 第1の基板   |
| 11 | ノズル孔    |
| 17 | 圧電素子    |
| 18 | 第2の基板   |
| 20 | 飛翔インク滴  |
| 21 | 記録媒体    |
| 41 | サーマルヘッド |
| 48 | ノズル孔    |
| 49 | 飛翔インク滴  |
| 50 | 記録媒体    |

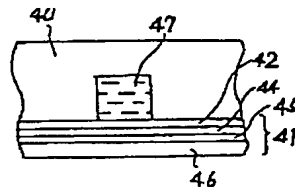
【図1】



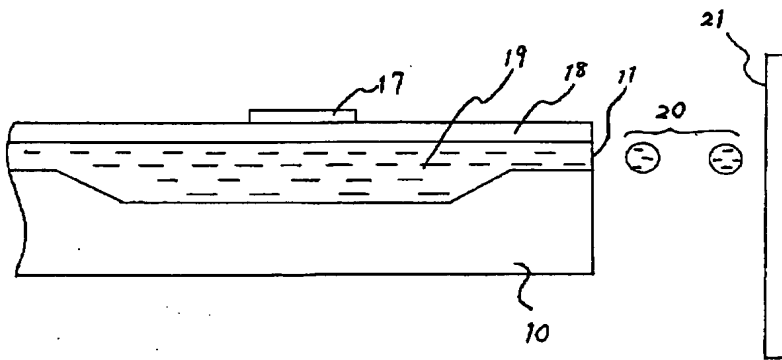
【図4】



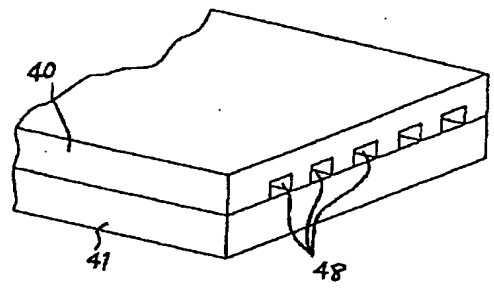
【図5】



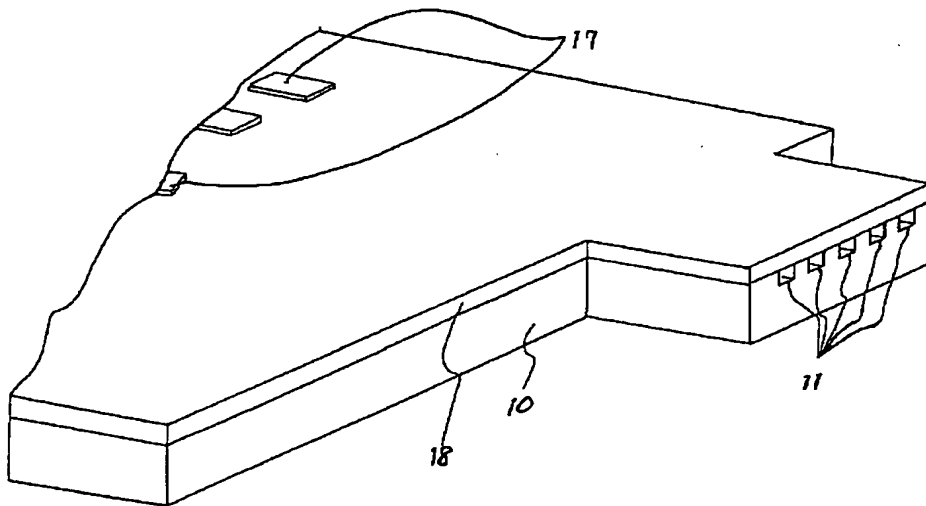
【図2】



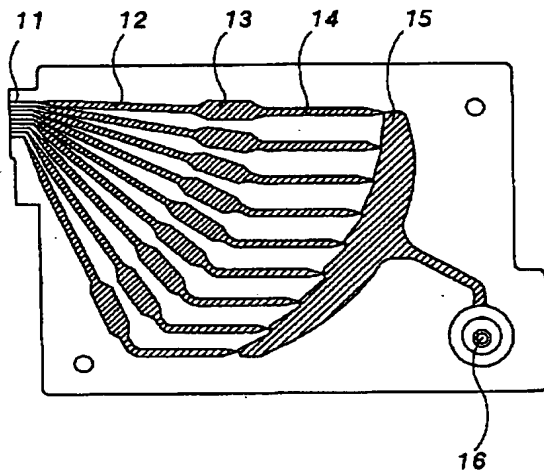
【図6】



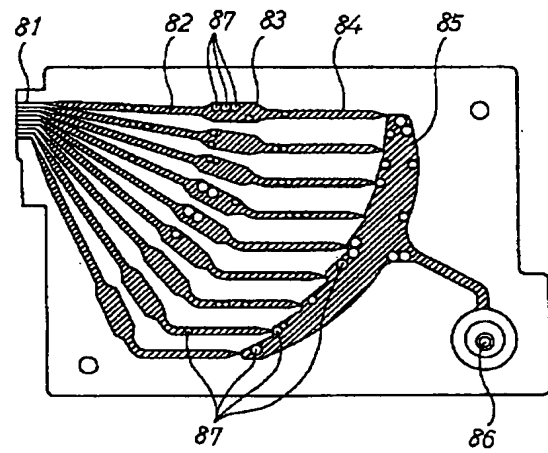
【図3】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 B 47/24

C 0 9 D 11/00

識別記号

P S Z

庁内整理番号

8619-4H

7415-4J

F I

技術表示箇所



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-171085

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl.

C09D 11/02

B41J 2/01

B41J 2/05

C09B 47/24

C09D 11/00

(21)Application number : 03-338940

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 20.12.1991

(72)Inventor : YAMAMOTO CHIYOSHIGE

AOKI KATSUKO

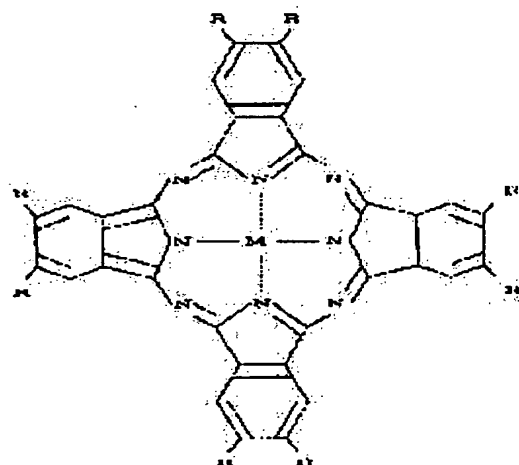
SUGIMURA SHIGEO

## (54) INK AND INK JET PRINTER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a difficultly foamable ink which is excellent in infrared absorptivity, does not undergo chemical change even when repeatedly exposed to high temperatures and does not form solid deposits on the surface of a thermal head by incorporating a phthalocyanine compound of a specified formula.

**CONSTITUTION:** An ink for an ink jet printer is obtained by incorporating a phthalocyanine compound of the formula (wherein M is Cu, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Cd or Ag; and R is CO<sub>2</sub>H or CO<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>). The above compound has excellent infrared absorptivity and can be used together with another water-soluble dye. Therefore, when used as an ink for setting, it can attain a high visual density, can afford sufficient recognition in an optical character recognizer and a barcode type scanner in which an emission diode or a semiconductor laser in the red or near-red region of 630-940nm is used, and can be used as an ink for printers of such devices.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 10.10.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 25.12.2000

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]